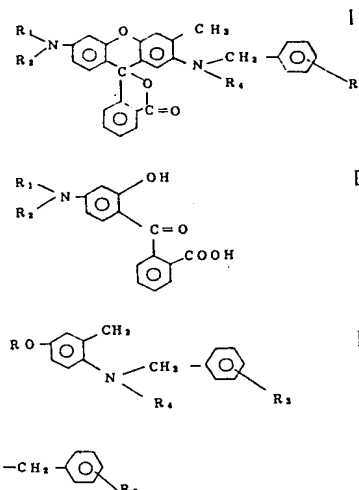


**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL**

(11) 59-190892 (A) (43) 29.10.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-64989 (22) 13.4.1983  
 (71) RICOH K.K. (72) KATSUJI MARUYAMA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. B41M5/18//C09B11/28

**PURPOSE:** To obtain a thermal recording material excellent in heat responsivity, color developing speed and developed color density and also in preservability of images, by using at least one specified fluoran derivative as a thermal color forming component in a thermal recording material.

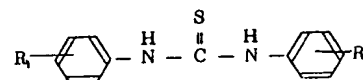
**CONSTITUTION:** At least one fluoran derivative of formula I, which is obtained, e.g., by bringing 4-N,N-di-subst.amino-2-hydroxy-2'-carboxybenzophenone of formula II, wherein R<sub>1</sub> is a lower alkyl group and R<sub>2</sub> is a lower alkyl group, an aryl group or the like, and 4-methoxy-6-methyl-benzylaniline derivative of formula III, wherein R<sub>3</sub> is an electron-attractive group such as halogen, an acyl group or a carboxyl group and R<sub>4</sub> is hydrogen or formula IV (wherein R<sub>5</sub> is an electron-attractive group) into reaction in the presence of sulfuric acid or the like, is applied to a base together with an ordinary color developer and auxiliary components such as a binder, a filler or a heat-fusible substance to produce a thermal recording material.

**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL**

(11) 59-190893 (A) (43) 29.10.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-63749 (22) 13.4.1983  
 (71) HONSHIYUU SEISHI K.K. (72) KATSUMI MORONUKI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. B41M5/18

**PURPOSE:** To obtain a thermal recording material free from decoloration on immersion in water and excellent in color redeveloping capability after immersion in water, by using a specified compound as a color developer in a thermal recording material comprising a leuco dye as a color forming component.

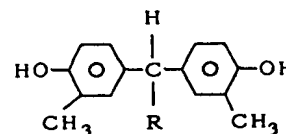
**CONSTITUTION:** A compound of the formula (wherein each of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> is a 1~5C alkyl group or a halogen atom) is used as a color developer for a colorless or light-colored color forming substance such as one of various leuco compounds based on triphenylmethane, fluoran, leucoauramine or the like. The two components are applied to a base such as a paper or a plastic sheet together with a binder such as polyvinyl alcohol, a pigment and a recording characteristic conditioner to produce a heat-sensitive layer.

**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL**

(11) 59-190894 (A) (43) 29.10.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-64990 (22) 13.4.1983  
 (71) RICOH K.K. (72) KEIJI TANIGUCHI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. B41M5/18

**PURPOSE:** To obtain a thermal recording material for high-speed recording excellent in heat response characteristic and having a high image stability, by using a specified phenolic compound as a color developer, in a thermal recording material using a leuco dye.

**CONSTITUTION:** A phenolic compound of formula (wherein R is a 1~6C alkyl group) is used in a quantity of 1~6 times of that of a leuco dye based on triphenylmethane, fluoran, phenothiazine or the like. The two components are applied to a base such as a paper or a plastic film together with an ordinary binder and auxiliary additive components such as a filler or a surface active agent to produce a heat-sensitive layer. In addition to the phenolic compound, other known color developer may be jointly used as a color developer.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—190894

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 M 5/18

識別記号  
1 0 8

庁内整理番号  
6906—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)10月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭58—64990

⑰ 出 願 昭58(1983)4月13日

⑱ 発 明 者 谷口圭司  
東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 飯山清高

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号

㉑ 代 理 人 弁理士 池浦敏明

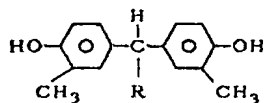
明 細 書

1. 発明の名称

感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

- (1) ロイコ染料とその顔色剤との間の発色反応  
を利用した感熱記録材料において、該顔色剤と  
して、一般式



(式中、Rは炭素数1～6のアルキル基を表わす)

で表わされるフェノール性化合物を用いることを特徴とする感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は感熱記録材料に関し、特に高速記録時の発色性に優れた感熱記録材料に関する。

〔従来技術〕

一般に、感熱記録材料はロイコ染料（発色性無

色染料）とフェノール性物質等の顔色剤を主成分とする感熱発色層を紙又はフィルム等の支持体上に設けて成り、熱ヘッド等の加熱によって瞬時の化学反応によって発色記録を得るものである。

この感熱記録材料は、他の記録材料に比較して、現象、定着等の煩雑な処理を施す事なく、比較的単時間で記録が得られること、騒音の発生がない事、比較的安価である等の利点により、圖書、文書などの複写は勿論のこと、電子計算機、ファクシミリ、テレックス、医療計測機等の種々の情報並びに計測機器の記録材料として広く用いられている。

しかしながら、近年、社会の発展と共に記録の高速化に対する要求が高いために、記録装置自体の高速化並びに、これに対処可能な記録材料の開発が強く望まれている。

従来、この様な高速記録用感熱記録材料としては、特開昭53—39139号公報、特開昭53—26139号公報、特開昭53—5636号、特開昭53—11036号公報等に関示されている様に各種のワックス類、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニール、置換ビフ

エニールアルカン、クマリン化合物、ジフェニルアミン類などの低融点の熱溶融性物質を増感剤あるいは融点降下剤としては感熱発色層に添加したものが提案されている。

この増感剤を添加する方法は、発色反応に先立ってまず増感剤を溶融する必要があるため、高速記録においては短時間パルスで微小な熱量に対する熱応答性が充分得られないばかりでなく、発色層の可融性物質が溶融するためサーマルヘッドのカス付着やにじみ、尾引き、ゴースト等のトラブルが発生しやすい欠点を有しており、また、高温あるいは高湿度での保存条件においても経時的に地肌発色(カブリ)を生じ、記録画像のコントラストも悪くなることが多かった。

従って、このような増感剤あるいは融点降下剤を添加しない構成での高速記録用感熱記録材料が望ましいが、感熱記録材料に使用されるラクトン、ラクタム、スピロピラン等の構造を有する発色性無色染料の融点は通常160~240℃と高いことから、増感剤あるいは融点降下剤を添加しないで高速記録に適した感熱記録シートを得るために、顔色剤

として低融点でかつ無色染料を発色させる能力の大きいフェノール性物質が使用されてきた。

フェノール類の顔色剤については、特公開45-14039号公報を初めとして各種文献に数多くの物質が記載されているが、このうち、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA融点156~158℃)が品質の安定性、価格、入手のしやすさ等の点から多用されている。しかし、このビスフェノールAには熱発色温度が高い欠点がある。

これに対して融点の低いフェノール性物質、例えば4-ターシャリーブチルフェノール(融点94~98℃)、 $\alpha$ -ナフトール(融点95~96℃)、 $\beta$ -ナフトール(融点119~122℃)等のモノフェノール類を使用した場合には、感熱記録シートの保存性、安定性が悪く、室温でも次第に地色が発色してくるだけでなく、いわゆるフェノール臭が強く実質的ではない。

また、特公開54-12819号公報では2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ノルマルヘキサン(融点99~103℃)を、特開昭55-27253号公報で

- 3 -

は、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)アルカン(アルカンの炭素数は3~13)を各々融点が低く、安定性、発色性の良い感熱記録シートを造り得ることを記載しているが、これらの物質は合成が困難で入手性に問題がある。

更に、特開昭56-144193号公報においてp-ヒドロキシ安息香酸の低級アルキルエステルないしベンジルエステルについて、合成が容易であり、高感度の感熱記録シートを造り得ることを記載しているが、このものは発色部の自然消色が激しく、また発色部に該フェノール物質の結晶が析出する(いわゆる白粉現象)という欠点を有する。

以上の如く、実用上工業的に使用可能な顔色剤の中で高速記録時の発色画像が鮮明かつ高濃度で発色画像が安定な特性を有するものはほとんど見出されていないのが現状である。

#### (目的)

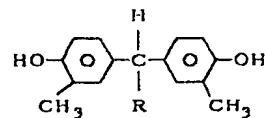
本発明者等はこのような多くの難点の改善のために種々の研究を重ねた結果、特定のフェノール性物質を顔色剤として使用する事により、実質的に極めて優れた特性を有する高速記録用感熱記録材

- 4 -

料が得られる事を見出し、本発明の完成に至った。

#### (構成)

即ち、本発明によれば、ロイコ染料とその顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料において、顔色剤として、一般式



(式中、Rは炭素数1~6のアルキル基を表わす)で表わされるフェノール性化合物を用いることを特徴とする感熱記録材料が提供される。

本発明で使用する前記一般式で表わされるフェノール性物質はオルトクレゾールと、相当するアルデヒドを酸性条件で反応させることにより容易に高収率、高純度で、且つ比較的安価に合成できる。

前記一般式で表わされたフェノール性物質の具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

化合物No.	構造式	融点
No. 1		101℃
No. 2		94℃
No. 3		135℃
No. 4		124℃
No. 5		85℃

- 7 -

ジエチルアミノフタリド、

3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3'-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフوران、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフوران、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフوران、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフوران、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフوران、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニルフوران、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニルフوران、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-8-(o-クロルアニル)キサンチル安息香酸ラクタム)、

- 9 -

これらフェノール性化合物は、通常ロイコ染料の1~6倍量使用される。また、前記一般式のフェノール性化合物は、必要に応じて、本発明の目的を損わない範囲で公知の他の顔色剤、例えば、特開昭40-45747号公報に開示された化合物と併用することもできる。

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-

- 8 -

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロルメチルアニル)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニル)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニル)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニルフوران、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノ-ピロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシベンゾインドリノ-ピロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエ

- 10 -

ニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α-フ

エニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α-フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ビベリジノフルオラン、

2-クロル-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7-α-ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン等。

本発明においては、前記ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリ

ル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料及び顔色剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、填料、界面活性剤、熱可融性物質（又は滑剤）等を併用することができる。この場合、填料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカ

ルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができ、熱可融性物質としては、例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドもしくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カルボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニルエステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、その他の熱可融性有機化合物等の50~200℃の程度の融点を持つものが挙げられる。

本発明の感熱記録材料は、種々の構造のものとすることができ、ロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用する従来知られている構造のものは全て包含される。例えば、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、ロイコ染料と顔色剤とを同一の塗布層又は別個の塗布層として支持させた構造の感熱記録材料や、ロイコ染料を転写層として支持体に支持させて形成した転写シートと、顔色剤を受容層として支持体に支持させた受容シートとからなる熱転写型の感熱記録材料として利用するこ

とができる。熱転写型の感熱記録材料の場合、転写シートに対して、受容シートをその受容層が転写シートの転写層に接するようにして重ね、その重ねシートの表面又は裏面から熱印字することにより受容シートの受容層面に所望の発色画像を形成させることができる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによつて製造され、各種の記録分野、殊に、高い画像安定性を必要とする高速記録用の感熱記録材料として利用される。

#### 〔効果〕

本発明によれば、つまり前記一般式のフェノール性物質の使用によつて以下に挙げるような優れた特性を示す感熱記録材料が得られる。

- (1) 増感剤や融点降下剤を必要とせず高感度の感熱記録シートを造ることができる。特に熱応答性が優れているために、高速度、高密度の記録においても高濃度で鮮明な画像が得られる。
- (2) 発色画像が経時的に消色したり、白粉現象を

おこしたりしないで、非常に安定している。

- (3) サーマルヘッドに対するカス付着やステイキングなどのトラブルがなく、記録適性が優れている。
- (4) 薄い原紙、あるいはフィルムに塗布することによって、赤外線並びにストロボフラッシュタイプの感熱式複写機用の複写紙として優れたものが得られる。
- (5) 塗布量の低減が可能で生産効率も向上する。
- (6) 合成が容易で高収率、高純度のものが得られ、比較的安価に製造可能である。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

下記組成よりなる混合物をそれぞれ別々に磁性ボールミルを用いて2日間粉碎、分散して〔A〕液〔B〕液〔C〕液を調整した。

#### 〔A〕液

3-(N-シクロヘキシル-N-メチル  
アミノ)-6-メチル-7-アニリノ

- 15 -

フノオラン	
10%ヒドロキシエチルセルロース	20重量部
水溶液	
水	60重量部
〔B〕液	
1,1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン	20重量部
(化合物No. 2の物質)	
10%ヒドロキシエチルセルロース	20重量部
水溶液	
水	60重量部
〔C〕液	
炭酸カルシウム	20重量部
5%メチルセルロース水溶液	20重量部
水	60重量部
以上の線にして得られた〔A〕～〔C〕液を用い下記組成の感熱発色層液を調整し、基準坪量50g/m <sup>2</sup> の市販上質紙に乾燥塗布量4～5g/m <sup>2</sup> となる様にワイヤーバーを選んで塗布、乾燥し、次いで感熱発色層表面の平滑度がベック平滑度で500～600秒になる様カレンダーがけし、本発明の	

- 17 -

- 16 -

感熱記録シート(a)を作った。

#### 感熱発色層液

〔A〕液	10重量部
〔B〕液	30重量部
〔C〕液	30重量部
20%ポリビニルアルコール水溶液	10重量部

#### 実施例 2

実施例1の〔B〕液のかわりに下記〔D〕液を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録シート(b)を作った。

#### 〔D〕液

1,1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エタン	20重量部
(化合物No. 1の物質)	
10%ヒドロキシエチルセルロース水溶液	20重量部
水	60重量部

#### 比較例 1

実施例1の〔B〕液のかわりに下記〔F〕液を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録シート(c)を作った。

- 18 -

## 〔E〕液

ビスフェノールA	20重量部
10%ヒドロキシエチルセルロース	20重量部
水溶液	
水	60重量部

## 比較例 2

実施例1の〔B〕液のかわりに下記〔F〕液を使用する以外はすべて実施例1と同様にして感熱記録シート（d）を作った。

## 〔F〕液

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル	20重量部
エステル	
10%ヒドロキシエチルセルロース	20重量部
水溶液	
水	60重量部

以上のようにして得られた感熱記録シート（a）～（d）をG-Ⅲ試作ファクシミリ装置（御りコー製）で高速で印字（印字速度：0.94msec，加電圧：16V, 18V, 20V）し、その発色濃度をマクベスRD-514で測定した。その結果を表-1に示す。

す。また上記印字物（印字速度0.94msec、印加電圧20Vのもの）を1週間放置後、再度発色部濃度をマクベスRD-514で測定した。また、その時の発色部の白粉現象も観察した。その結果を表-2に示す。

表 - 1

	感熱記録材料	発色濃度			
		16V	18V	20V	地色濃度
実施例-1	(a)	0.27	0.64	0.97	0.09
実施例-2	(b)	0.30	0.65	1.00	0.10
比較例-1	(c)	0.15	0.27	0.37	0.10
比較例-2	(d)	0.27	0.72	1.07	0.09

表 - 2

	感熱記録材料	放置後濃度	白粉現象
実施例-1	(a)	0.86	なし
実施例-2	(b)	0.98	なし
比較例-1	(c)	0.36	なし
比較例-2	(d)	0.88	あり

表-1、表-2より明らかな様に、本発明の感熱記録材料は高速録時の発色性にすぐれ、また画像の安定な感熱記録材料である事がわかる。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代 理 人 井 理 士 池 浦 敏 明